



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  C10G 65/12		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/52993</b>  (43) Date de publication internationale: 21 octobre 1999 (21.10.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00817  (22) Date de dépôt international: 9 avril 1999 (09.04.99)  (30) Données relatives à la priorité: 98/04605 9 avril 1998 (09.04.98) FR		(74) Mandataire: ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).  (81) Etats désignés: BR, IN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).  (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): AUSSILLOUS, Marcel [FR/FR]; 110, avenue du Général Leclerc, F-38200 Vienne (FR). BILLON, Alain [FR/FR]; 24, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vésinet (FR). RIOT, Patrick [FR/FR]; Chemin de la Marolière, F-38260 Pommier de Beaurepaire (FR). GUERET, Christophe [FR/FR]; 43, grande rue de la Plaine, F-69560 Saint Romain en Gal (FR). KASZTELAN, Slavik [FR/FR]; 27, rue Queneau, F-92500 Rueil Malmaison (FR). MARCHAL, Nathalie [FR/FR]; 15, allée des Carolingiens, F-69230 Saint Genis Laval (FR). MARION, Pierre [FR/FR]; 15D, allée d'Honneur, F-92330 Sceaux (FR).		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING A GAS OIL FRACTION CETANE INDEX

(54) Titre: PROCEDE D'AMELIORATION DE L'INDICE DE CETANE D'UNE COUPE GASOIL

## (57) Abstract

The invention concerns a method for transforming a gas oil fraction derived from a conversion process or an aromatic crude, thereby improving said fraction cetane index. Said method comprises at least a hydrogenation step wherein said gas oil fraction is passed, in the presence of hydrogen, on a catalyst comprising an amorphous mineral support, at least a group VIB metal compound, at least a group VIII non-noble metal compound and at least phosphorus or a phosphorus compound; said method comprises a subsequent hydrocracking step wherein the hydrogenated load is passed, in the presence of hydrogen, on a catalyst comprising at least a group VIB metal compound and at least a group VIII non-noble metal compound.

## (57) Abrégé

Procédé de transformation d'une coupe gazole issue d'un procédé de conversion ou d'un brut aromatique, le but de ce procédé étant d'améliorer l'indice de cétane de ladite coupe. Ce procédé comprend au moins une étape d'hydrogénéation dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant un support minéral amorphe, au moins un composé de métal du groupe VIB, au moins un composé de métal non noble du groupe VIII et au moins du phosphore ou un composé du phosphore, ce procédé comprend ensuite une étape d'hydrocracquage dans laquelle on fait passer la charge hydrogénée, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant un support acide, au moins un composé de métal du groupe VIB et au moins un composé de métal non noble du groupe VIII.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-511516

(P 2 0 0 2 - 5 1 1 5 1 6 A)

(43)公表日 平成14年4月16日(2002.4.16)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマート (参考)

C 1 0 G 65/12  
35/06  
45/08  
45/50  
47/18

C 1 0 G 65/12  
35/06  
45/08  
45/50  
47/18

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21)出願番号 特願2000-543542(P2000-543542)  
 (86)(22)出願日 平成11年4月9日(1999.4.9)  
 (85)翻訳文提出日 平成12年10月10日(2000.10.10)  
 (86)国際出願番号 PCT/FR99/00817  
 (87)国際公開番号 WO99/52993  
 (87)国際公開日 平成11年10月21日(1999.10.21)  
 (31)優先権主張番号 98/04605  
 (32)優先日 平成10年4月9日(1998.4.9)  
 (33)優先権主張国 フランス(FR)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, IN, JP, KR, US

(71)出願人 アンステイテュ フランセ デュ ペトロール  
 フランス国 セデクス リイル マルメゾン アブニー ド ボアプレオ 1 エ 4  
 (72)発明者 オシル マルセル  
 フランス国 ヴィエンヌ アヴニュー デュ ジェネラル ルクレール 110  
 (72)発明者 ピヨン アラン  
 フランス国 ル ヴジネ ブールヴァール ダングレテール 24  
 (74)代理人 弁理士 岸本 琢之助 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガスオイル留分のセタン価の改善方法

## (57)【要約】

【課題】 本発明は転換方法または芳香族原油により生じたガスオイル留分の変換方法であり、この方法の目的は、前記留分のセタン価を改善することである。

【解決手段】 この方法は、前記ガスオイル留分を、水素の存在下に、非品質無機担体と、第VIB族の少なくとも1つの金属化合物と、第VIII族の少なくとも1つの非貴金属化合物と、少なくとも1つの堿または堿化合物とを含む触媒上に通過させる少なくとも1つの水素化工程と、次いで、水素化仕込原料を、水素の存在下に、酸担体と、第VIB族の少なくとも1つの金属化合物と、第VII族の少なくとも1つの非貴金属化合物とを含む触媒上に通過させる水素化クラッキング工程とを含む。

FP04-0072
-00W0-NM
04.7.06
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガスオイル留分からの、脱硫されかつ冷却で良好な品質を有する高セタン価燃料への転換方法であって、次の工程：すなわち

(a) 前記ガスオイル留分を、水素の存在下に、非晶質無機担体と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で元素周期表の第VIB族の少なくとも1つの金属または金属化合物約0.5～40%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で前記周期表の第VIIIA族の少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物約0.01～30%と、担体の重量に対して五酸化磷の重量で表示される量で焼または少なくとも1つの焼化合物約0.001～20%とを含む触媒上に通過させる少なくとも1つの水蒸化と呼ばれる第1工程と、

(b) 第1工程により生じた水蒸化生成物を、水素の存在下に、一部ゼオライト性無機担体と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で元素周期表の第VIB族の少なくとも1つの金属または金属化合物約0.5～40%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で第VIIIA族の少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物約0.01～20%とを含む触媒上に通過させる少なくとも1つの水蒸化クラッキングと呼ばれる第2工程とを含む方法であって、水蒸化クラッキング工程により生じた流出物から軽油化合物が分離される、転換方法。

【請求項2】 ガスオイル留分が、初留点低くとも150°Cを有しかつ少なくとも80%が高くとも370°Cで沸騰する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 ガスオイル留分が、沸点180～370°Cを有する、請求項1記載の方法。

【請求項4】 ガスオイル留分が、芳香族化合物の含有量40～80重量%を有する、請求項1～3のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 ガスオイル留分が、芳香族化合物の含有量少なくとも20重量%および40重量%未満を有する、請求項1～3のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 工程(a)の触媒の第VIB族の金属が、モリブデンおよびタ

ングステンからなる群から選ばれ、工程(a)の触媒の第VIIIA族の金属が、ニッケル、コバルトおよび鉄からなる群から選ばれ、請求項1～5のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 工程(b)の触媒の第VIIIA族の金属が、モリブデンおよびタングステンからなる群から選ばれ、工程(b)の触媒の第VIIIA族の金属が、ニッケル、コバルトおよび鉄からなる群から選ばれる、請求項1～6のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 水素化工程(a)により生じた生成物が、ガス・液体分離および蒸留からなる群から選ばれる処理に付され、水素化クラッキング工程(b)が、こうして得られた技術上で行われる、請求項1～7のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 工程(a)および工程(b)の操作条件が、温度約250～約450°C、全体圧力約0.5～20MPaおよび液体仕込原料の全体毎時空間速度約0.1～約30h<sup>-1</sup>を含む、請求項1～8のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 工程(a)の触媒が、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で、モリブデンおよびタングステンからなる群から選ばれる金属または金属化合物約2～30%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で、ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる金属または金属化合物0.1～10%とを含む、請求項1～9のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 工程(a)の触媒が、ホウ素または少なくとも1つのホウ素化合物を含む、請求項1～10のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 工程(a)の触媒が、担体の重量に対する三酸化ホウ素の重量で表示される量でホウ素または少なくとも1つのホウ素化合物を約0.001～10%含む、請求項11記載の方法。

【請求項13】 水素化クラッキングにより生じた流出物が、水素化工程に付される、請求項1～12のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項14】 請求項1～13のうちのいずれか1項記載の方法により得られる燃料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃エンジン用燃料の分野に関する。本発明は、より詳しくは圧縮イギニッシュン・エンジン用燃料の製造と、このように製造された燃料とにに関する。

## 【0002】

ガスオイル留分は、それらが原油の直留蒸留に由来しても、あるいは接触クラッキングのような転換方法により生じるとしても、芳香族化合物、空素含有化合物および硫黄含有化合物の無視できない量をまだ含んでいる。工業国の大半の現実的な方法的枠内において、エンジン内で使用可能な燃料は、500重量ppm未満でしか硫黄量を含んではならない。これらの国の大多数の国において、芳香族化合物および空素の最大含有量を強要する規制は、今のところ存在していない。しかしながら、いくつかの国または州では、スウェーデンおよびカリフォルニアと同様に、芳香族化合物の含有量を20重量%未満の値、さらには10重量%未満の値にさえ制限することが考えられている。相当数の専門家により、この含有量が、5%に制限されうることが考えられている。特にスウェーデンにおいて、ディーゼル燃料のいくつかのクラスは、非常に厳格な規格に既に応えねばならない。そのため、そのような国においては、クラスIIのディーゼル燃料は、硫黄50ppm以上および芳香族化合物10重量%以上を含んではならないし、クラスIのディーゼル燃料は、硫黄10ppm以上および芳香族化合物5重量%以上を含んではならない。現在、スウェーデンでは、クラスIIIのディーゼル燃料は、硫黄500ppm以下および芳香族化合物2.5重量%以下しか含んではならない。さらにカリフォルニアにおけるこの型の燃料の販売について、守らねばならない同類の規制がある。

## 【0003】

一方、いくつかの国やエンジン設計者は、法制により、石油業者に、最小値のセタン価を有しかつ次第に高められた品質を有する燃料を製造しつここれを販売することを義務付けるように、圧力をかける。現在には、ヨーロッパの法制は、

最小セタン価4.9を必要とし、この値は、2000年からは、5.1に上がるものであり、おそらくは少なくとも5.3になるものであり、よりおそらくは5.5～7.0になるものである。

## 【0004】

さらにヨーロッパの同規制には、密度、9.5%点、硫黄および多芳香族化合物に関する規制の強化が予測されている。

## 【0005】

多数の専門家によって、例えば約200重量ppm未満、硫黄には100重量ppm未満の空素含有量を課す規制を将来において有する可能性が真剣に考えられている。実際には、空素の低含有量により、生成物の優れた安定性を得ることが可能になる。またこの空素の低含有量は、一般に生成物の販売者によってと同様に製造者によっても探求されるものである。

## 【0006】

従つて、セタン価に関してと同様に、芳香族化合物、硫黄および空素の含有量に関しても改善された特徴を有する生成物の製造を可能にする効果的な信頼できる方法を開発することが必要である。これらガスオイル留分は、原油の直留蒸留か、あるいは接触クラッキング由来するガスオイル留分、すなわち軽油蒸留物の留分(Light Cycle Oil)に対する英語の頭文字LCO)および重油クラクション留分(Heavy Cycle Oil)に対する英語の頭文字HCO)、あるいは他の転換方法(残渣のコーリング、残渣のビスブレーキングおよび残渣の水素化転換等)に由来するガスオイル留分、あるいはさらにはJameca、ZwatoまたはEl Pao型の芳香族原油またはナフテン系芳香族原油の蒸留により生じるガスオイルに由来するガスオイル留分である。非常に高品質の燃料留分として直接的に全面的に高品質化が可能な流物を生成することが特に重要である。

従来方法により、仕込原料の大部分に関してセタン価の現実の規格に応える範囲においてセタン価を改善することが可能である。しかしながら、接触クラッキング型の転換方法に由来するガスオイル留分の場合には、あるいは特に厳格な規格の場合には、この増加は限界に達する。この限界は、一連の従来方法によっては克服され得ないものである。

## 【0007】

さらに、これら触媒の公知の利点は、長い使用期間、留意すべき失活を伴わないで可能であることがある。

## 【0008】

先行技術には、特に芳香族化合物に富む石油留分の水素化方法が開示されている。これら水素化方法では、触媒が使用され、例えば米国特許US-A-5 037 532または刊行物「Proceeding of the 14th World Petroleum Congress, 1994, 19-26頁」には、炭化水素留分の製造をもたらす方法が記載されている。セタン価の増加は芳香族化合物の苛酷な水素化により得られる。

## 【0009】

今日では、従来の水素化方法により得られるセタン価と同程度のセタン価、あるいは非常に苛酷な水素化に頼らなくてもそれ以上のセタン価を有する燃料を得る方法が求められている。

## 【0010】

本発明は、水素化クラッキングと水素化とを組み合わせることにより、先行技術とは別のものである。

## 【0011】

そのような組み合わせは、例えばフランス特許FR-A-2 600 669において重質仕込原料の処理に関して既に記載されている。

## 【0012】

このフランス特許において、処理済み仕込原料は、375°C以上で沸騰する成分を少なくとも50重量%含む。この方法の目的は、これら重質成分の少なくとも70容積%を、375°C未満の沸点を有する成分に転換することである。

## 【0013】

この方法の終了時に、375°C未満の沸点を有する少なくとも1つの留分（ガソリンおよびガスオイル）と、転換率を改善するために再循環される少なくとも1つの非貴金属または金属性化合物約0.5～40%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で前記周期表の第VIB族の少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物約0.01～30%と、担体の重量に対して五酸化磷の重量で表示される量で磷または少なくとも1つの磷化合物約0.001～20%とを含む触媒上に通過させる少なくとも1つの水素化と呼ばれる第1工程と、

## 【0014】

## 【0017】

この2工程での方法には、主として（最終生成物中に存在するであろう芳香族化合物の含有量に応じて）芳香族化合物の実質的なあるいは管理された（managed）水素化と、次いでパラフィン類を生成するための、第1工程において生成されたナフテンの開環を目的とする水素化クラッキングとが含まれる。

## 【0018】

これら仕込原料は、触媒の存在下に水素で処理される。この処理により、仕込原料中に存在する芳香族化合物を水素化することが可能になる。またこの処理により、水素化脱硫と水素化脱窒とを同時にを行うことも可能になる。

## 【0019】

本発明の方法によれば、水素化（または水素化処理）の操作条件は、次の通りである：すなわち空間速度（V<sub>v</sub>、V<sub>v</sub>、H<sub>v</sub>）は、毎時触媒1容積当たり液体仕込であるモリブデンまたはタングステンを約0.5～40%，好ましくは2～30%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で前記周期表の第VIII族の少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物、例えばニッケル、コバルトの少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物、好ましくは7～15MPaである；反応器の圧力は、0.5～20MPa、好ましくは4～15MPaである；純水素の再循環量は、0.5～20MPa、好ましくは4～15MPaである；反応器内の入口温度は、250～450°C、好ましくは320～400°Cである；反応器の圧力は、0.5～20MPa、好ましくは4～15MPaである；純水素の再循環量は、100～2500Nm<sup>3</sup>/仕込原料1m<sup>3</sup>、好ましくは200～2100Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、より有利には2000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>未満である。本方法における水素の消費量は、仕込原料の約5重量%（一般に0.5～4.5%）までであってよい。

## 【0020】

水素化触媒は、非品質無機担体上に最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で元素周期表の第VIB族の少なくとも1つの金属または金属化合物、例えばモリブデンまたはタングステンを約0.5～40%，好ましくは2～30%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で前記周期表の第VIII族の少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物、例えばニッケル、コバルトの少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物、好ましくは7～15MPaである；純水素の再循環量は、100～2200Nm<sup>3</sup>/仕込原料1m<sup>3</sup>である。これらの条件下に、転換率は、セタン価と、取得すべき他の特性（密度、T<sub>95</sub>等）とに応じて調節される。転換率（水素化クラッキング（I）+水素化工程（a）の際に得られる転換率）は、処理すべき留分に応じて50%を超えてよい。

従って、水素化処理後、その後のゼオライト触媒上の水素化クラッキング工程とを含むこの方法により、重質部分が、可能な限りの高い転換率でガスオイル（250～375°C）と、ガソリン（150～250°C）とに転換される。

## 【0015】

## 【発明の構成】

本出願人は、ガスオイル留分を処理するために、先行技術の水素化に比して、水素化と水素化クラッキングとを組み合わせる本発明による方法により、従来の水素化方法において遭遇する従来のセタンの限界を打ち破って、ASTMの95%点（この点は、留分の95%の沸点に一致する）を大幅に低減させることができたことを証明できた。

## 【0016】

より正確には、本発明は、ガスオイル留分を、脱芳香族され、脱硫されかつ冷間(cold)で良好な品質を有する高セタン価の燃料へ転換する方法に関する。この方法は、次の工程：

(a) 前記ガスオイルを、水素の存在下に、非品質無機担体と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で元素周期表（「Handbook of Chemistry and Physics, 第76版, 1995～1996年」）の第VIB族の少なくとも1つの金属または金属化合物約0.5～40%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で前記周期表の第VIII族の少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物約0.01～30%と、担体の重量に対して五酸化磷の重量で表示される量で磷または少なくとも1つの磷化合物約0.001～20%とを含む触媒上に通過させる少なくとも1つの水素化と呼ばれる第1工程と、

(b) 第1工程により生じた水素化生成物を、水素の存在下に、一部ゼオライド系である無機担体と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で元素周期表の第VIB族の少なくとも1つの金属または金属化合物約0.5～40%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で第VIII族の少なくとも1つの非貴金属または非貴金属化合物約0.01～20%とを含む触媒上に通過させる少なくとも1つの水素化クラッキングと呼ばれる第2工程と、を含み、水素化クラッキング流出物は、次いで軽質化合物の分離に付される。

含んでもよい。非品質無機担体は、例えばアルミニウムまたはシリカ・アルミニウムである。本発明の特別な実施の形態によれば、好ましくは比表面積約50～500m<sup>2</sup>/gを有する立方品ガンマ・アルミニウムが使用される。

## 【0021】

本発明において使用される水素化触媒は、好ましくは金属の少なくとも一部を、処理すべき仕込原料との接触に付される前に硫化物に変換することを可能にする硫化処理に付される。この硫化による活性化処理は、当業者が公知でありかつ文献に記述されているあらゆる方法により行われるものである。

## 【0022】

当業者による公知の従来の硫化方法は、一般に通過（traversed）床反応塔域において硫化水素または硫化水素前駆体の存在下に温度150～800°C、好ましくは250～600°Cで触媒を加熱することからなる。

## 【0023】

本明細書の意味における「硫化水素前駆体」は、硫化水素を提供するための反応の操作条件下に反応できるあらゆる化合物を意味する。

## 【0024】

第1工程に由来する水素化生成物は、ガス・液相分離および蒸留からなる前から選ばれる処理を受けてよいし、あるいは該処理を受けなくてよい。次いで液相は、本発明の工程(b)に従って水素化クラッキングを受ける。

## 【0025】

本発明の方法によれば、水素化クラッキングの操作条件は、次の通りである：すなわち空間速度（V<sub>v</sub>、V<sub>v</sub>、H<sub>v</sub>）は、毎時触媒1容積当たり液体仕込原料0.1～30容積、好ましくは0.2～10容積である；反応器内の入口温度は、250～450°C、好ましくは300～400°Cである；反応器の圧力は、0.5～20MPa、好ましくは4～15MPa、より好ましくは7～15MPaである；純水素の再循環量は、100～2200Nm<sup>3</sup>/仕込原料1m<sup>3</sup>である。これらの条件下に、転換率は、セタン価と、取得すべき他の特性（密度、T<sub>95</sub>等）とに応じて調節される。転換率（水素化クラッキング（I）+水素化工程（a）の際に得られる転換率）は、処理すべき留分に応じて50%を超えてよい。

いし、あるいは50%未満(例えば5~50%)でもよい。

#### 【0026】

第2工程の触媒は、一般に少なくとも1つのゼオライトと、少なくとも1つの担体と、少なくとも1つの水素化・脱水素機能とを含む。

#### 【0027】

酸性ゼオライトは、この型の実施の形態において特に有利である。例えばフォージャサイドゼオライト、好ましくはゼオライトYが使用される。ゼオライトの重量含有量は、最終触媒に対して0.5~80%、好ましくは3~50%である。有利には、結晶格子パラメータ $24.14 \times 10^{-10} \text{ m}$ ~ $24.55 \times 10^{-10} \text{ m}$ のゼオライトYが使用される。

#### 【0028】

触媒の水素化・脱水素機能は、有利には金属の組み合わせにより確保されてよい。同様に触媒は、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で第VIB族の金属、例えばモリブデンまたはタンクステンの少なくとも1つの酸化物または硫化物を約0.5~40%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で第VIIIB族の少くとも1つの非貴金属または非貴金属化合物、例えばニッケル、コバルトまたは鉄を0.01~20%、好ましくは0.1~10%とを含む。これら金属は、アルミニウム、シリカ、シリカ・アルミニウム、酸化ホウ素、酸化マグネシウム、シリカ・酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、酸化チタンおよび粘土の単独または混合物からなる群から選ばれる担体上に担持される。この担体は、触媒の他の成分の100%への補足物を表すものである。本発明において使用される水素化クラッキング触媒は、好ましくは金属の少くとも一部を、処理すべき仕込原料との接触に付する前に硫化物に変換することを可能にする硫化処理に付される。この硫化による活性化処理は、当業者に公知でありかつ文献に既述されているあらゆる方法により行われるものである。

#### 【0029】

当業者に公知の従来の硫化方法は、一般に通過床反応器において硫化水素または硫化水素前駆体の存在下に温度150~800°C、好ましくは250~600°Cで触媒を加熱することからなる。

+

が得られる。仕込原料が、370°Cを超える沸点の化合物を含む場合には、これら化合物を好ましくは水素化工程および/または水素化クラッキング工程に再循環するために、有利にはこれらを分離する。370°Cでカットする代わりに、精油業者の要求に応じて、より低い温度、例えば350°Cでカットしてもよい。

#### 【0034】

本発明により、留分が現行および将来の規格に到達しうるよう、改善されたセタン価および場合によっては芳香族化合物の改善された含有量を有するガスオイル留分を得ることが可能になる。これらのガスオイル留分は、直接、市販できるものである。

#### 【0035】

本発明により、処理済み石油留分中に含まれるあらゆる生成物を最大限に高品質化することが可能になる。高品質化可能な生成物の収率は、炭化水素量の99%に近い。他の従来方法と違って、焼却すべき液体廃棄物または固体廃棄物が存在しない。

#### 【0036】

処理すべきガスオイル仕込原料は、好ましくは直留蒸留のガスオイル、流動床接触クラッキング(Fluid Catalytic Cracking)に対する英語の頭文字FCC)のガスオイルまたはLCOである。これらガスオイル仕込原料は、一般に低くとも180°Cの初留点と、高くとも370°Cの終留点とを有する。より広範には本発明は、低くとも150°Cの初留点を有し、そのうちの少なくとも80%は、高くとも370°Cで燃焼し、有利にはそのうちの少なくとも90%は、高くとも370°Cで燃焼するガスオイル留分に適している。これら仕込原料中の炭化水素族の重量組成は、上記範囲に応じて変化するものである。典型的な組成は、パラフィン類の含有量(重量)が5.0~30.0%、ナフテン類5.0~40.0%、芳香族化合物40.0~80.0%である。さらに芳香族化合物40%未満、一般に芳香族化合物20~40%未満を有するあまり芳香族系でない仕込原料が処理される。ナフテン類の含有量は、6.0%まであってもよい。

#### 【0030】

米国特許US-A-5525209には、特に有利な酸性ゼオライトHYが、種々の規格により特徴付けられる: すなわちSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=8~70、好ましくは12~40; 1100°Cで焼成されたゼオライト上で測定されるナトリウム含有量=0.15重量%未満; 単位格子の結晶格子パラメータ'a'=4.55×10<sup>-10</sup>~24.24×10<sup>-10</sup> m、好ましくは24.38×10<sup>-10</sup>~24.26×10<sup>-10</sup> m; 変性され、中和されついで焼成されたゼオライト100グラム当たりNaのグラムで表示されるナトリウム・イオン取り込み容量CNa=0.85を越える; B.E.T.法により測定される比表面積=約400m<sup>2</sup>/gを越える、好ましくは550m<sup>2</sup>/gを越える; 分圧2.6トール(34.6MPa)に対する25°Cでの水蒸気吸着容量=約6%を越える; および20×10<sup>-10</sup>~80×10<sup>-10</sup> mの範囲の直径をもつ細孔内に含まれる細孔容積の細孔分布=1~20%、好ましくは3~15%の範囲である。細孔容積の残部は大部分、直径2.0×10<sup>-10</sup> m未満の細孔内に含まれる。

#### 【0031】

一般にゼオライトHYが調製される原料であるゼオライトY-Naは、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比約4~6を有する: 予めそれからナトリウム含有量(重量%)を1~3%程度の値に、好ましくは2.5%以下に低下させることが望ましい; さらにゼオライトY-Naは、一般に比表面積約750~950m<sup>2</sup>/gを有する。

#### 【0032】

調製におけるいくつかの変形例が現存する。これらは、一般に酸処理によるゼオライトの水熱処理に従わせるものである。

#### 【0033】

水素化クラッキングの終了時に得られる流出物は、(クラッキングされた)軽質生成物、すなわち一般に150°C以下で、さらには180°C以下で、あるいは精油業者により選ばれる他の温度で沸騰する生成物を分離するために当然分別される。従って、少なくとも1つのガスオイル留分150°C+、さらには180°C

#### 【0037】

##### 【発明の実施の形態】

次の実施例は、本発明を説明するが、何らその範囲を規定するものではない。下記に示される実施例において、水素化工程で使用される触媒は、次の特徴: すなわちアルミナ上で酸化物形態でのニッケル含有量3%、酸化物形態でのモリブデン含有量16.5%、および五酸化錫6%を有していた。水素化クラッキングを行うために、有利にはアルミニウムの担体を有する触媒を使用した。この触媒は、酸化物形態でのモリブデン12%およびニッケル4%と、ゼオライトY 10%とを含んでいた。この触媒は、米国特許US-A-5525209の実施例2に記載されている。

#### 【0038】

これらの触媒は、n-ヘキサン/DMDS+アニリン混合物により320°Cまで硫化される。3000時間の連続的作用後、実施例に記載されている触媒の失活ははら認められなかつた。

#### 【0039】

##### 【実施例1】

仕込原料を、次の条件下に2基の液状反応器を含むパイロット装置内で処理した: すなわち2基の反応器内の空間速度は、毎時触媒1客積当たり液体仕込原料0.29客積であった。第1反応器内の入口温度は、水素化のために38.0°Cであり、水素化クラッキングのために39.0°Cであった。2基の反応器内の圧力は、14MPaであった。各反応器において、水素の再循環量は、仕込原料1m<sup>3</sup>当たり2000Nm<sup>3</sup>であった。水素化クラッキング工程後および蒸留後に仕込原料と各工程後得られる生成物190°C+との特徴を表1に記載した。

#### 【0040】

##### 【表1】

性質	仕込原料	水素化クラッキング後の 190℃+の生成物	
		160℃での温度	0.831
		-7	
160℃での温度	0.947	3	
沸點点 (℃)			
セタン系		3.2	
全炭素 (質量) ppm		1290	
硫黄 (質量) ppm		19700	
パラフィン (质量%)		1.6	8.0
ナフテン (质量%)		17.3	6.9
芳香族化合物 (质量%)		67.7	1
H <sub>2</sub> 消費量 (质量%)			4.23
HETPFA (℃)		397	363

料0.25容積であった。反応器内の入口温度は、水素化のためには385℃であり、第2反応器内では、該入口温度は、水素化クラッキングのためには375℃であった。2基の反応器内の圧力は、14MPaであった。各反応器において、水素の再循環量は、仕込原料1m<sup>3</sup>当たり2000Nm<sup>3</sup>であった。仕込原料と各工程後に得られる生成物との特徴を表2に記載した。

【0042】

【表2】

【0041】

【実施例2】

仕込原料を、次の条件下に2基の直列状反応器を含むパイロット装置内で処理した：すなわち2基の反応器内の空間速度は、毎時触媒1容積当たり液体仕込原

性質	仕込原料	水素化後の生成物	
		160℃での温度	0.827
		-4.5	
160℃での温度	0.961	-3.6	
沸點点 (℃)		1.6	5.3
セタン系		8.26	<1
全炭素 (質量) ppm		17600	<1
硫黄 (質量) ppm			

積当たり液体仕込原料0.25容積であった。第1反応器内の入口温度は、水素化のためには360℃であり、第2反応器内では、該入口温度は、水素化クラッキングのためには367℃であった。2基の反応器内の圧力は、14MPaであった。各反応器において、水素の再循環量は、仕込原料1m<sup>3</sup>当たり2000Nm<sup>3</sup>であった。仕込原料と各工程後に得られる生成物との特徴を表3に記載した

【0044】

【表3】

【0043】

【実施例3】

仕込原料を、次の条件下に、実施例1における2基の直列状反応器を含むパイロット装置内で処理した：すなわち2基の反応器内の空間速度は、毎時触媒1容

BEST AVAILABLE COPY

特性	仕込原料	水素化後の生成物	水素化クッキング油の 150℃+の生成物
150℃での密度	0.961	0.974	0.936
セタン価	1.6	3.3	4.4
全癸酸(重量)	93.0	<1	<1
己酸(重量)	176.0	<3.0	<3.0
バウフイン(重量%)	11	8	1.1
ナフテン(重量%)	1.0	8.7	6.6
芳香族化合物(重量%)	7.9	6	4
H <sub>1</sub> 所要量(重量%)		3.20	4.73
HTCBPA(℃)	376	342	312

[0045]

芳香族化合物を高含有量で含む仕込原料を用いて、本発明の方法に従って操作を行うことにより（実施例1および実施例2）、次の特徴を有する最終生成物を得ることが認められた：すなわち高セタン価と、特にジおよびトリ芳香族である

芳族族化合物と、硫酸の「空素の低含有量と、低凝点と、低95%点とであった。この方法によつて得るガスオイル留分は、非常に高品質であった。このガスオイル留分は、色々の国により課せられる最も厳格な規格さえ満足するものであった。

[0046]

この実施例3により、生成物の品質に対する水素化クラッキング工程からの供給が証明された。水素化クラッキングの單独触媒上で得られた増加は、密度における $3.9 / 1000$ 、95%点での $2.2^{\circ}\text{C}$ 、およびセタンにおける11ポイントであった。

[0047]

このような2工程でのセタン価の改善方法により、高セタン価を有するガスオイル留分を獲得することが可能になった。従って、一定の国の芳香族化合物に対する規格が満たされるか否かに応じて基油留分を多少水素化することができるか、いずれにせよ、ガスオイル留分の従来の改善方法に比して、水素の節約が行われることになる。

[0048]

本発明は、2つの大きな利点を有している：すなわち同じセタン価を得るのにあまり苟屈でない水素化を行うので、本発明により、水素の節約が可能である。また本発明により、必要であれば、後の水素化工程においてさらに水素化が可能な芳香族化合物の精査の構成も可能である。このことは、セタン価の潜在的増加を意味する。この後者の場合は、より詳しくは芳香族化合物の高含有量（40～80重量%）を有する出発ガスオイル部分に関する。水素化工程は、公知のあらゆる水素化触媒、特に非晶質耐火性酸化物担体（例えばアルミナ）上に担持される少なくとも1つの貴金属を含む触媒を用いて行われる。好みの触媒は、少なくとも1つの貴金属（白金が好み）と、少なくとも1つのハロゲン（好みとしては2つのハロゲン：塩素およびフッ素）と、マトリックス（アルミナが好み）とを含む。水素化工程は、水素化クラッキング工程により排出される全体流山物について行われてよい。従って、化合物150-（または好みとしては80-）の分類は、この水素化後に行われてもよい。さらに水素化工程は、留分

150+ (または選ばれた分別に応じて 180+) について行われてもよい。場合によっては、この水素化工程後に化合物 150- (または 180-) の分離が行われてもよい。

[0049]

苛酷な水素化の従来方法により課せられる限界は、芳香族化合物の含有量によって固定されていた。一度これらの芳香族化合物がすべて水素化されると、セタン価の増加の可能性はなかった。これに対して、水素化クラッキングと水素化を組み合わせることにより、さらに留分のパラフィン含有量を増加させて、セタン価を増加させることが可能である。芳香族化合物の低含有量（20～40%未満）を有するガスオイル留分の場合、水素化工程に次ぐ水素化クラッキング工程からなる本発明による組み合わせにより、高セタン価を得ることが可能である。このことは、先行技術において使用されていた苛酷な水素化によっては得ることができないものであった。従って、本明細書において提案される一連の方法により、苛酷な水素化方法により課せられる限界を越えることが可能になり、かつあらゆる規制を越えてセタン価を増加させることが可能になる。

{0050}

本発明による方法を用いて、500 ppm未満の硫黄含有量、50 ppm未満さえた含有量、あるいはさらには10 ppm未満の硫黄含有量を有する燃料が得られる。同時にセタン価は、少なくとも4.9または少なくとも5.0のままである。芳香族化合物の含有量は、一般に高くとも20% (5~20%) である。多芳香族化合物の含有量は、1%未満に低下される。

[0051]

従来の苛酷な水蒸化方法に比して、本発明による方法により、下記に列挙される特性について大きな増加を得ることが可能である。この増加は、生成物に関する特性値と、山野留分に関する特性値との差において認められた。

[0052]

15%での密度： 一般に約100/1000、およびそれ以上の成  
分

セタン(留分150+)：水素化方法における約20に対して、+35また

はそれ以上までにもなりうる少なくとも 20 または  
25 の増加  
水素化に対する 10~20 ℃ 最大値に代わって、 2  
5~6.0 ℃ まではそれ以上になる増加

[0053]

これらの値を、指標として記載する。該値は、得るべき最小値を構成するものではない。得られる最大値を構成するものでもない。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳書

【提出日】平成11年6月8日(1999.6.8)

【手続補正】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脱芳香族され、脱硫されかつ冷間での(Cold)充分な品質を有する高セタン価燃料を得るための、少なくとも150°Cの沸点と、芳香族化合物の含有量8.0重量%以下と、ナフテン含有量5~6.0重量%とを有するガスオイル留分であり、そのうち少なくとも9.0重量%は、高くとも370°Cで沸騰するガスオイル留分の処理方法であって、次の工程：すなわち

(a) 前記ガスオイル留分を、水蒸の存在下に、非晶質無機担体と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で元素周期表の第VIB族の少なくとも1つの金属または金属化合物0.5~4.0%と、最終触媒の重量で表示される量で前記周期表の第VIIA族の少なくとも1つの非負金属または非負金属化合物0.01~3.0%と、担体の重量に対して五酸化磷の重量で表示される量で磷または少なくとも1つの磷化合物0.001~2.0%とを含む触媒上に通過させる少なくとも1つの水素化と呼ばれる第1工程と、

(b) 第1工程により生じた水素化物質を、水蒸の存在下に、一部ゼオライト性無機担体と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で元素周期表の第VIB族の少なくとも1つの金属または金属化合物0.5~4.0%と、最終触媒の重量で表示される量で第VIIA族の少なくとも1つの非負金属または非負金属化合物0.01~2.0%とを含む触媒上に通過させる少なくとも1つの水素化クラッキングと呼ばれる第2工程とを含む方法であって、水素化クラッキングにより生じた流出物から、燃料を回収するために軽質化合物が分離され、最も重質な生成物は、本方法において再循環されないものであり、総転換率は、高くとも50%である、処理方法。

【請求項2】 ガスオイル留分が、沸点180~370°Cを有する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 ガスオイル留分が、芳香族化合物の含有量4.0~8.0重量%を有する、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 ガスオイル留分が、芳香族化合物の含有量少なくとも2.0重量%および4.0重量%未満を有する、請求項1~3のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 工程(a)の触媒の第VIB族の金属が、モリブデンおよびタンクステンからなる群から選ばれ、工程(a)の触媒の第VIIA族の金属が、ニッケル、コバルトおよび鉄からなる群から選ばれる、請求項1~4のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 工程(b)の触媒の第VIB族の金属が、モリブデンおよびタンクステンからなる群から選ばれ、工程(b)の触媒の第VIIA族の金属が、ニッケル、コバルトおよび鉄からなる群から選ばれる、請求項1~5のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 水素化工程(a)により生じた生成物が、ガス・液体分離および蒸留からなる群から選ばれる処理に付され、水素化クラッキング工程(b)が、こうして得られた液相上で行われる、請求項1~6のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 工程(a)および工程(b)の操作条件が、温度約250~約450°C、全体圧力約0.5~2.0MPaおよび液体仕込原料の全体毎時空間速度約0.1~約30h<sup>-1</sup>を含む、請求項1~7のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 工程(a)の触媒が、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で、モリブデンおよびタンクステンからなる群から選ばれる金属または金属化合物2~3.0%と、最終触媒の重量に対する金属の重量で表示される量で、ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる金属または金属化合物0.1~1.0%とを含む、請求項1~8のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 工程(a)の触媒が、ホウ素または少なくとも1つのホウ

素化合物を含む、請求項1~9のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 工程(a)の触媒が、担体の重量に対する三酸化ホウ素の重量で表示される量でホウ素または少なくとも1つのホウ素化合物を約0.001~1.0%含む、請求項10記載の方法。

【請求項12】 水素化クラッキングにより生じた流出物が、水素化工程に付される、請求項1~11のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 請求項1~12のうちのいずれか1項記載の方法により得られる燃料。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int'l. Search Application No. PCT/FR 99/00817
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C10G65/12		
Assigning to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification systems followed by classification symbols) IPC 6 C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 600 669 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 31 December 1987 see the whole document	1-14
A	US 4 415 436 A (ANGEVINE PHILIP J) 15 November 1983 see the whole document	1-14
A	US 5 143 595 A (THOMAS JUERGEN ET AL) 1 September 1992 see the whole document	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in Annex
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document referring the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may prove useful in practice, even if it does not contain the disclosure date of another citation or other special reasons (not specified)</p> <p>"C" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other non-patent literature</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later documents published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"M" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or inventive over the document alone</p> <p>"W" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step over the combination of the document and one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"R" document member of the same patent family</p>		
Date of the earliest publication of the International search	Date of mailing of the International search report	
27 May 1999	09/06/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5015 Pathestrasse 2 D-8034 Munich, Germany Tel. (089) 540-20.11, Telex 651 006 EPO, Fax (089) 540-2010	Authorized officer Richelie, P	

Form PCT/RDG/10 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			Int'l. Appl. No.	
Information on patent family members			PCT/FR 99/00817	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2600669	A 31-12-1987	NONE		
US 4415436	A 15-11-1983	NONE		
US 5143595	A 01-09-1992	DE 4003175 A 08-08-1991 DE 59101172 D 21-04-1994 EP 0441195 A 14-08-1991 ES 2050462 T 16-05-1994 JP 5001290 A 08-01-1993		

Form PCT/ISA/210 (Patent family annex) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

---

フロントページの続き

(72)発明者 ブリヨ パトリック  
フランス国 ポミエ ドゥ ポールペール  
シュマン ドゥ ラ マロリエール  
(番地なし)  
(72)発明者 ゲレ クリストフ  
フランス国 サン ロメール アン ガル  
グランド リュ ドゥ ラ プレン 43  
(72)発明者 カズトゥラン スラヴィク  
フランス国 リイル マルメゾン リュ  
クノー 27  
(72)発明者 マルシャル ナタリ  
フランス国 サン ジュニ ラヴァル ア  
レ デ カロラーンジェン 15  
(72)発明者 マリヨン ピエール  
フランス国 ソー アレ ドヌール (番  
地なし)  
F ターム(参考) 4H029 CA00 DA00 DA01 DA09 DA10  
DA12